

(51) Int.Cl.
 H 01 M 4/58
 C 01 G 53/00
 H 01 M 4/02
 // H 01 M 10/40

識別記号

F I
 H 01 M 4/58
 C 01 G 53/00
 H 01 M 4/02
 10/40

テマコード(参考)
 4 G 0 4 8
 A 5 H 0 2 9
 C 5 H 0 5 0
 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-201273(P2001-201273)

(22)出願日 平成13年7月2日 (2001.7.2)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
 地の1

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 容量が大きく、高電流密度で充放電を行った場合にもその容量を維持することができる二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を、C o、N i、M nから選ばれる1種以上を含む遷移金属を主構成元素とし、該遷移金属の一部をA lで置換したリチウム遷移金属複合酸化物であって、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するよう構成する。また、その製造方法を、リチウム-遷移金属原料とアルミニウム化合物とを混合して原料混合物を得る原料混合工程と、前記原料混合物を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る焼成工程とを含んでなるよう構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を主構成元素とし、該遷移金属の一部をA1で置換したリチウム遷移金属複合酸化物であって、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

【請求項2】 前記粒子表層部は、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から1nm以上100nm以下の厚さの外周部である請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

【請求項3】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、組成式 $Li_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.15$) で表されるものである請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

【請求項4】 前記リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としてリチウム二次電池を構成し、そのリチウム二次電池を満充電状態まで充電させた場合において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の充電前から充電後の体積収縮率が2%以下である請求項1ないし請求項3に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物。

【請求項5】 Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を主構成元素とし、該遷移金属の一部をA1で置換したリチウム遷移金属複合酸化物であって、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法であって、リチウム-遷移金属原料とアルミニウム化合物とを混合して原料混合物を得る原料混合工程と、前記原料混合物を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る焼成工程と、を含んでなるリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急

がれしており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 現在では、Co、Niを主構成元素とするリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いて構成するリチウム二次電池の開発が進められている。しかし、これらのリチウム二次電池は、高電流密度で充放電を繰り返すと容量が低下してしまうという問題を有していた。かかる問題を解決するために、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に着目し、その表面構造や表面物性等を改質する試みが種々なされている。

【0004】 その試みの一つとして、特開2000-28265号公報には、粒子表面に金属酸化物を被覆した $Li_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ 等が示されている。また、特開2000-149950号公報には、粒子表面を単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム ($LiCo_{1-x}Mg_xO_2$) で被覆した $Li_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ が示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者が追試したところ、特開2000-28265号公報に記載されている粒子表面に金属酸化物を被覆した化合物を正極活物質として用いた二次電池では、充分な容量を得ることができなかつた。さらに、大電流で放電した場合にも電圧降下が大きく充分な容量を取り出すことができなかつた。また、基本組成を $LiNiO_2$ とするリチウムニッケル複合酸化物は、充電時に体積が収縮するのに対し、基本組成を $LiCoO_2$ とするリチウムコバルト複合酸化物は、充電時に体積が膨張する。よつて、特開2000-149950号公報に記載されている粒子表面を $LiCo_{1-x}Mg_xO_2$ で被覆した $Li_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ は、充電の際、形成された被膜と複合酸化物との間に逆の応力が働き、充放電を繰り返すと被膜が剥離するという問題を有していた。

【0006】 本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、容量が大きく、高電流密度で充放電を行つた場合にもその容量を維持することができる二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物は、Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を主構成元素とし、該遷移金属の一部をA1で置換したリチウム遷移金属複合酸化物であつて、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有することを特徴とする。

【0008】 本発明者は、種々の実験、検討を行い以下の知見を得た。例えば、基本組成を $LiNiO_2$ とするリチウムニッケル複合酸化物において、Niサイトの一

部をA1で置換した場合には、充電の進行、すなわち、リチウムの脱離に伴って結晶構造は2相の六方晶へ相転移するが、リチウムニッケル複合酸化物粒子の体積収縮率は小さく、2%程度に留まる。一方、充放電に関与しないA1が添加されることになるため、二次電池の初期容量は小さくなる。

【0009】ここで、リチウムニッケル複合酸化物等の正極活物質材料の体積変化が小さいということは、正極の導電性の低下を抑制することにつながる。すなわち、一般に正極は、粉末状の正極活物質に導電材および結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状の正極合材としたものを、金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥して形成される。したがって、正極活物質材料の体積変化が小さければ、充放電を繰り返しても、正極活物質材料と導電材との密着性や、正極合材と集電体との密着性が良好に保たれるため、正極の導電性の低下が抑制される。

【0010】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物において遷移金属の一部をA1で置換し、かつ、A1の割合を粒子表面近傍と粒子内部とで異なるものとしたものである。粒子表面近傍のA1の割合を大きくすることで、充放電に伴うリチウム遷移金属複合酸化物の体積変化を小さくし、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子割れを抑制することができる。また、粒子内部のA1の割合を小さくすることで、二次電池を構成した場合の容量の低下を抑制することができる。

【0011】したがって、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として二次電池を構成した場合には、初期容量が大きく、かつ高電流密度で充放電を行った場合にもその容量を維持することができるサイクル特性に優れたリチウム二次電池となる。

【0012】また、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、本発明の製造方法によれば簡単に製造することができる。すなわち、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、リチウム遷移金属原料とアルミニウム化合物とを混合して原料混合物を得る原料混合工程と、前記原料混合物を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る焼成工程とを含んでなることを特徴とする。

【0013】予めリチウム遷移金属原料を調製しておき、その後にアルミニウム化合物を混合して焼成することで、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面近傍のアルミニウムの割合を粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きくすることができる。

【0014】したがって、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、初期容量が大きくサイクル特性が極めて良好な二次電池を構成できる上記本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を、簡便に製造できる方法とな

る。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム遷移金属複合酸化物とその製造方法について、それぞれ順に説明し、その後に、製造されたリチウム遷移金属複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池について説明する。

【0016】〈リチウム遷移金属複合酸化物〉本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を主構成元素とし、該遷移金属の一部をA1で置換したリチウム遷移金属複合酸化物である。なかでも、酸化還元電位が高く4V級のリチウム二次電池を構成できること等の理由から、基本組成をそれぞれLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等とするリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが望ましい。ここで、「基本組成を～とする」とは、その組成式で表される組成のものだけでなく、結晶構造におけるLi、Co、Ni、Mn等のサイトの一部をA1等、他の元素で置換したものを含むことを意味する。さらに、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損または過剰となる非化学量論組成のものをも含むことを意味する。

【0017】特に、理論容量が大きくかつ比較的安価であるという利点を考慮すれば、Niを主構成元素とし、その一部をA1で置換した規則配列層状岩塙構造リチウムニッケル複合酸化物を用いることが望ましい。この場合、その組成が組成式LiNi_{1-x-y}Me_xAl_yO₂ (MeはCo、Mn、Feから選ばれる1種以上; 0 < x ≤ 0.3, 0 < y ≤ 0.15)で表されるものを採用することができる。

【0018】A1の置換割合、つまり組成式におけるyの値は、0 < y ≤ 0.15とすることが望ましい。y > 0.15の場合は置換割合が大きくなり、この好適範囲のものに比べ、正極の容量が低下してしまうからである。

【0019】Co、Mn、Feから選ばれる元素Meは、主に、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する役割を果たす。Meによる結晶構造安定化により、充電時の結晶構造の相転移は抑制され、電池のサイクル特性の向上につながる。結晶構造の安定化効果を充分に発揮させるためには、Meの置換割合、つまり組成式におけるxの値は0 < x ≤ 0.3とすることが望ましい。x > 0.3の場合は、この好適範囲のものに比べ、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低下し好ましくないからである。さらに、Coには、元素置換による容量低下を抑えるとともに、Li (Co, Ni) O₂は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点があることから、これを考慮すれば、MeにCoを用いることがより望ましい。

【0020】さらに、本発明のリチウム遷移金属複合酸

化物は、その粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するものである。ここで、粒子組成とは、粒子の表面近傍と内部とを区別しないで、粒子全体を平均した場合の各構成元素の組成を意味する。本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子表面近傍の組成が粒子内部の組成と異なるものであるが、組成は粒子表面から内部に向かって除々に変化していると考えられる。

【0021】例えば、リチウム遷移金属複合酸化物が組成式 $Li_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ で表されるものである場合には、粒子組成は、Li、Ni、Co、Al、Oがモル比で $1 : (1-x-y) : x : y : 2$ の割合となる。したがって、そのアルミニウムの割合 y よりも大きな割合でアルミニウムが存在する粒子表面近傍の外周部が粒子表層部となる。

【0022】また、粒子表層部は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から 1 nm 以上 100 nm 以下の厚さの外周部であることが望ましい。 1 nm 未満であると、粒子表面近傍と粒子内部の組成があまり変わらないため、その好適範囲のものと比較して充放電に伴う粒子の体積変化を小さくし、かつ容量の低下を抑制するという効果が小さいからである。反対に、 100 nm を超えると、その好適範囲のものと比較して容量の低下を招くからである。なお、本明細書において粒子の組成は、粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子をX線電子分光法(XPS)による分析で測定した値を採用する。

【0023】なお、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としてリチウム二次電池を構成し、そのリチウム二次電池を満充電状態まで充電させた場合には、リチウム遷移金属複合酸化物の充電前から充電後への体積収縮率は2%以下であることが望ましい。体積収縮率が2%を超えると、上述したように、正極の導電性が低下し、充放電を繰り返した場合に容量が低下するからである。

【0024】ここで、満充電状態とは、可逆的に充放電可能な電池電圧の範囲において、その上限となる電池電圧が得られる状態を意味する。例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等を正極活物質に用い、かつ炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池の場合には、充電終止電圧は4.0~4.2V程度となる。

【0025】なお、本明細書において体積収縮率(%)は、充電開始前と充電終了後とのそれぞれの状態のリチウム遷移金属複合酸化物の体積を求めて、次式

{1 - (充電終了後体積 / 充電開始前体積)} × 100 から算出した値を採用する。

【0026】(リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法) 本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、本発明の製造方法によって簡便に製造することができる。すなわち本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、原料混合

工程、焼成工程とを含んで構成される。以下、各工程について説明する。

【0027】(1) 原料混合工程

本工程は、リチウム-遷移金属原料とアルミニウム化合物とを混合して原料混合物を得る工程である。リチウム-遷移金属原料は、リチウムと遷移金属とを含むものであればその態様を制限するものではない。例えば、リチウムと遷移金属との複合化合物である態様を採用してもよく、また例えば、リチウム化合物と遷移金属化合物との混合原料の態様を採用してもよい。

10

【0028】アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることができる。特に、焼成時に NO_x 、 SO_x を排出しないという理由から、水酸化アルミニウムを用いることが望ましい。

20

【0029】リチウム-遷移金属原料とアルミニウム化合物との混合は、通常の粉体の混合に用いられている方法で行えばよい。具体的には、例えば、ボールミル、ミキサー、乳鉢等を用いて混合すればよい。また、リチウム-遷移金属原料とアルミニウム化合物との混合割合は、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。なお、アルミニウム化合物の混合割合を大きくすると、リチウム遷移金属複合酸化物の組成におけるアルミニウムの割合が大きくなる。後の実施例に示すように、アルミニウムの割合が大きくなると粒子表層部の厚さが厚くなる。したがって、粒子表層部の厚さが適当なものとなるように、アルミニウム化合物の混合割合を調整すればよい。

30

【0030】リチウム-遷移金属原料は、上述の通り、その態様を特に制限するものではなく、その調製方法も特に制限するものではない。例えば、以下に説明する2つの方法により容易に調製することができる。したがって、以下の方法A、Bのいずれかを本工程の前に含めて原料混合工程を構成することもできる。各方法について説明する。

40

【0031】(方法A) 本方法は、Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液を、リチウムを含む強アルカリ水溶液と反応させて、リチウム-遷移金属原料を得る方法である。本方法によれば、リチウム-遷移金属原料は、リチウムと遷移金属とが分子レベルで均一に混合したリチウム-遷移金属複合化合物となる。原料混合工程を、本方法を含めた構成にした場合には、目的物であるリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じたリチウム-遷移金属原料を容易に得ることができる。さらに、反応により析出する粒子の粒子径をコントロールできるため、希望する粒子径のリチウム-遷移金属原料を容易に得ることができる。

50

【0032】遷移金属を陽イオンとして含む塩としては、水溶性のものを選択する必要があることから、例え

ば遷移金属をニッケルとした場合には、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を用いることができる。また、遷移金属をコバルトとした場合には、塩化コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を用いることができる。さらに、遷移金属をマンガンとした場合には、塩化マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を用いることができる。なお、製造対象とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて、リチウムサイト等の一部をアルミニウムを除く他の元素で置換する場合には、その元素を含む塩を混合して用いればよい。

【0033】特に、リチウム遷移金属複合酸化物中に残る陰イオンが少ないという理由から、上記各塩は硝酸塩を用いることが望ましい。また、各塩を水に溶解した水溶液は、反応性および収率を共に満足させるという観点から、その塩の濃度は0.5～2Mとなるように調整することが望ましい。

【0034】リチウムを含む強アルカリ水溶液としては、水酸化リチウム水溶液を用いることができる。水酸化リチウム水溶液は、0.5～2M程度の濃度のものを使用することが望ましい。なお、上記各水溶液の濃度および反応させる量は、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて適宜決定すればよい。

【0035】上記反応を均一に行うために、例えば、上記塩を水に溶解させた水溶液をリチウムを含む強アルカリ水溶液に滴下して反応を行えばよい。また、反応は攪拌して行うことが望ましい。攪拌速度、強アルカリ水溶液のpH値、反応温度等の条件は、得られるリチウム遷移金属複合化合物粒子の粒子径等に影響することから、所望の粒子を得るために適宜設定すればよい。例えば、強アルカリ水溶液のpH値は、反応中略一定となるように調整することが望ましく、その値は、11～12とすることが望ましい。また、反応温度は、適度な反応速度を得るために、20～80℃とすることが望ましい。

【0036】上記リチウム遷移金属複合化合物は沈殿物として得られるため、これを濾別し、洗浄等を行って、次工程に供することができる。なお、濾別することが困難な場合には、例えば、反応後の懸濁液を噴霧乾燥してリチウム遷移金属複合化合物を得る噴霧乾燥工程を含んだ態様とすることができます。

【0037】この態様を採用する場合、懸濁液の噴霧乾燥は、回転噴霧機、エア噴霧器等を用いて行えばよい。また、噴霧条件は、後に行う焼成工程で得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径等を考慮して、適宜設定すればよい。すなわち、噴霧した後の液滴が大きいと、その液滴中に含まれるリチウム遷移金属複合化合物粒子の量が多くなる。そして、その液滴を焼成すると、含まれるリチウム遷移金属複合化合物粒子が凝集して結着し易くなり、結果的に得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径は大きいものとなる。したがって、例えば、回転噴霧機を用いた場合には、外周速や吐出量等を

制御して所望の液滴の大きさとなるように噴霧することが望ましい。なお、リチウム-遷移金属複合化合物粒子の平均粒子径は、正極活物質として用いることのできるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径を考慮して5～50μm程度とすることが望ましい。

【0038】(方法B) 本方法は、Co、Ni、Mnから選ばれる1種以上を含む遷移金属を陽イオンとして含む塩を水に溶解した水溶液を、強アルカリ水溶液と反応させて遷移金属水酸化物を得、その遷移金属水酸化物にリチウム化合物を混合してリチウム-遷移金属原料を得る方法である。本方法によれば、リチウム-遷移金属原料は、リチウム化合物と遷移金属化合物との混合原料となる。原料混合工程を、本方法を含めた構成にした場合には、上記方法Aと同様、目的物であるリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じたリチウム-遷移金属原料を容易に得ることができる。また、遷移金属水酸化物は簡単に濾別することができるため、その粒子にリチウム化合物を混合するという極めて簡単な方法でリチウム-遷移金属原料を得ることができる。

【0039】遷移金属を陽イオンとして含む塩およびその濃度は、上記方法Aにおけるものと同様とすればよい。強アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等を用いることができる。中でも、経済性を考慮すれば、水酸化ナトリウム水溶液を用いることが望ましい。水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合には、1～5M程度の濃度のものを使用することが望ましい。なお、上記各水溶液の濃度および反応させる量は、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属の組成に応じて適宜決定すればよい。

【0040】上記反応を均一に行うために、同様に、上記塩を水に溶解させた水溶液を強アルカリ水溶液に滴下して反応を行えばよい。その他、反応条件等も上記方法Aに従えばよい。遷移金属水酸化物は沈殿物として得られるため、これを濾別し、洗浄等を行った後、リチウム化合物を混合してリチウム-遷移金属原料を得ればよい。

【0041】リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等を用いることができる。特に、反応性が高いという理由から水酸化リチウムを用いることが望ましい。混合は、通常の粉体の混合に用いられている方法で行えばよく、上述したボールミル、ミキサー、乳鉢等を用いて混合すればよい。また、遷移金属複合水酸化物とリチウム化合物との混合割合は、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。

【0042】(2) 焼成工程

本工程は、前の原料混合工程で得られた原料混合物を酸素雰囲気下で焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る工程である。焼成温度は、700℃以上1000℃以

下とすることが望ましい。焼成温度が700°C未満であると、反応が充分に進行せず、結晶性が低くなるからである。反対に、1000°Cを超えると、リチウムが蒸発し、リチウムが欠損した組成となりやすいからである。なお、焼成時間は焼成が完了するのに充分な時間であればよく、通常、12時間程度行えばよい。

【0043】なお、上記方法Bで調製したリチウム遷移金属原料を用いて原料混合物とした場合には、本工程において、アルミニウム化合物とリチウム化合物との両方が遷移金属化合物と反応することとなる。しかしながら、リチウムの拡散速度はアルミニウムの拡散速度よりも大きいため、焼成により、リチウムはリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部まで充分に拡散し、粒子全体に略均一に分散する状態となる。一方、アルミニウムは拡散速度が小さいため、その多くは粒子表面近傍に留まり、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面近傍におけるアルミニウムの割合が大きくなる。

【0044】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池の実施形態について説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挿装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従えばよい。以下の説明は、これらの構成要素のそれについて行うこととする。

【0045】正極は、上述したように、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる正極活物質に導電材および接着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成する。

【0046】本実施形態では、正極活物質として上記リチウム遷移金属複合酸化物を用いる。なお、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、その組成等により種々のリチウム遷移金属複合酸化物が存在する。したがって、それらの1種を正極活物質として用いるものであってもよく、また、2種以上を混合して用いるものであってもよい。さらに、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物と既に公知の正極活物質材料とを混合して正極活物質とする構成を採用することもできる。

【0047】正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。接着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、接着剤を分散させる溶剤として

は、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0048】正極に対向させる負極は、金属リチウム、リチウム合金等を、シート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成することができる。しかし、デンドライトの析出等を考慮し、安全性に優れたリチウム二次電池するために、リチウムを吸蔵・脱離できる炭素物質を活物質とする負極を用いることができる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に接着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。なお、炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極接着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0049】正極と負極の間に挿装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0050】非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じるLiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆等を用いることができる。

【0051】なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキシド等の高分子量ポリマーとLiClO₄やLiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【0052】以上のものから構成されるリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を探る場合であっても、正極および負極にセパレータを挿装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0053】〈他の実施形態の許容〉以上、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物およびその製造方法の実施形

態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物およびその製造方法は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0054】

【実施例】上記実施形態に基づいて、粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するリチウム遷移金属複合酸化物を種々製造した。また、従来の製造方法により、粒子の表面近傍と内部とで組成がほとんど変わらないリチウム遷移金属複合酸化物も製造した。そして、各リチウム遷移金属複合酸化物を正極活性物質として用いたリチウム二次電池を作製し、電池特性を評価した。以下、製造したリチウム遷移金属複合酸化物、リチウム二次電池の電池特性の評価等について説明する。

【0055】(リチウム遷移金属複合酸化物)

(1) 第1シリーズのリチウム遷移金属複合酸化物
上記実施形態の製造方法に基づいて、Niを主構成元素とし、その一部をCo、Alで置換した規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を製造した。なお、リチウム遷移金属原料は上記方法Aにより調製した。

【0056】まず、1Mの水酸化リチウム水溶液1Lを窒素ガスを充填した密閉容器に用意した。次に、1Mの硝酸ニッケル、硝酸コバルトの各水溶液を、Ni:Coがモル比で0.8:0.15となるように混合し、0.95Lの水溶液とした。この水溶液を、Li:(Ni+Co)がモル比で1:0.95となるように上記水酸化リチウム水溶液に滴下し、リチウム遷移金属複合化合物を析出させた。反応温度は30°C、反応中のpH値は、11~12であった。そして、析出した複合化合物を窒素雰囲気下で噴霧乾燥してリチウム遷移金属複合化合物を得た。噴霧乾燥は、回転噴霧機を用いた。回転噴霧機は、φ200mmの高速回転可能なディスク上に被噴霧流体を供給し、ディスク端部から噴霧された微粒子を噴射エアによって一方向に搬送するという構造のものである。この回転噴霧機を用いて、噴霧条件を外周速160m/s、懸濁液吐出量50mL/minとして噴霧乾燥した。

【0057】噴霧乾燥後に得られたリチウム遷移金属複合化合物に、水酸化アルミニウムを、Li:Ni:Co:Alがモル比で1:0.8:0.15:0.05となるように混合し、酸素雰囲気下、900°Cで12時間焼成を行いリチウムニッケル複合酸化物を得た。組成分析により、リチウムニッケル複合酸化物粒子の平均組成を確認したところ、組成式LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号#A11のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0058】同様に、Alの割合のみが異なるリチウムニッケル複合酸化物を3種類製造し、組成式LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.1}O₂で表されるものをサンプル番号#A12のリチウムニッケル複合酸化物と、組成式LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂で表されるものをサンプル番号#A13のリチウムニッケル複合酸化物と、組成式LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.2}O₂で表されるものをサンプル番号#A14のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0059】さらに、上記製造方法において、リチウム遷移金属原料を上記方法Bにより調製してニッケル複合酸化物を製造した。まず、1Mの水酸化ナトリウム水溶液1Lを窒素ガスを充填した密閉容器に用意した。次に、1Mの硝酸ニッケル、硝酸コバルトの各水溶液を、Ni:Coがモル比で0.8:0.15となるように混合し、0.95Lの水溶液とした。この水溶液を上記水酸化ナトリウム水溶液にNa:(Ni+Co)がモル比で1:0.95となるように滴下し、遷移金属化合物を析出させた。反応温度は30°C、反応中のpH値は、11~12であった。そして、析出した化合物を濾別、洗浄した後、水酸化リチウムを、Li:(Ni+Co)がモル比で1:0.95となるように混合して、リチウム化合物と遷移金属化合物との混合原料を得た。

【0060】得られたリチウム遷移金属原料に、水酸化アルミニウムを、Li:Ni:Co:Alがモル比で1:0.8:0.15:0.05となるように混合し、酸素雰囲気下、1000°Cで12時間焼成を行い、リチウムニッケル複合酸化物を得た。組成分析により、リチウムニッケル複合酸化物粒子の平均組成を確認したところ、組成式LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。本リチウムニッケル複合酸化物を、サンプル番号#B11のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0061】(2) 第2シリーズのリチウム遷移金属複合酸化物

従来の製造方法により、Niを主構成元素とし、その一部をCo、Alで置換した規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物であって、Alの割合のみが異なるリチウムニッケル複合酸化物を3種類製造した。

【0062】まず、1Mの水酸化リチウム水溶液1Lを窒素ガスを充填した密閉容器に用意した。次に、1Mの硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウムの各水溶液を、Ni:Co:Alがモル比で0.8:0.15:0.05、0.1、0.15となるようにそれぞれ混合し、1Lの水溶液とした。この3種類の水溶液を、Li:(Ni+Co+Al)がモル比で1:1、1.05、1.1となるようにそれぞれ上記水酸化リチウム水溶液に滴下し、Li-Ni-Co-Al水酸化物を析出させた。反応温度は30°C、反応中のpH値は、11~12であった。そして、析出した水酸化物を窒素雰囲気

下で噴霧乾燥して $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 水酸化物を得た。噴霧乾燥は、上記同様の条件で行った。

【0063】噴霧乾燥後に得られた水酸化物を、酸素雰囲気下、900°Cで12時間焼成を行いリチウムニッケル複合酸化物を得た。組成分析により、リチウムニッケル複合酸化物粒子の平均組成を確認したところ、Alの割合の少ない方から順に、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物であった。これらのリチウムニッケル複合酸化物を、順に、サンプル番号 #21、#22、#23 のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0064】〈リチウムニッケル複合酸化物のX線電子*

サンプル No.	Al存在割合(%)		粒子表層部の厚さ (nm)
	粒子表面	粒子内部	
#A11	65	35	20
#A12	68	32	50
#A13	70	30	70
#A14	73	27	113
#21	51	49	—
#22	50	50	—
#23	49	51	—

【0066】表1より、本発明の製造方法で製造した #A11～#A14 のリチウムニッケル複合酸化物は、アルミニウムの存在割合が粒子表面と内部とで大きく異なり、その粒子表面におけるアルミニウムの存在割合が、含まれるアルミニウム全体の 65～73% と高い値であることがわかる。つまり、#A11～#A14 のリチウムニッケル複合酸化物は、その粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するものであった。一方、従来法で製造した #21～#23 のリチウムニッケル複合酸化物は、粒子表面と内部とでアルミニウムの存在割合はほとんど変わらず、略同じ値であった。なお、ここで「表面」とは粒子の最表面であり、「内部」とはエポキシ樹脂に埋め込んだ粒子をマイクロトーンで二分割して表れた粒子の中心部を意味する。

【0067】また、#A11～#A14 のリチウムニッケル複合酸化物について、それらの粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部の厚さは、粒子表面から 20 nm～113 nm の厚さであった。なお、粒子組成におけるアルミニウムの割合が大きいものほど、その粒子表層部の厚さが厚いことがわかる。

【0068】したがって、本発明の製造方法で製造したリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するものであることが確認できた。

14
*分光法(XPS)分析〉製造した #A11～#A14、#21～#23 の各リチウムニッケル複合酸化物について XPS 分析を行い、各リチウムニッケル複合酸化物粒子におけるアルミニウムの分布を調査した(分析装置: アルパックファイ製 PHI-5500MC、X線源: Mg K α 線、分析領域: 約 $\phi 800 \mu\text{m}$)。また、#A11～#A14 の各リチウムニッケル複合酸化物について、それぞれの粒子組成におけるアルミニウムの割合よりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部の厚さを、同様に XPS 分析により測定した。これらの結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

さらに、その粒子表層部の厚さは、リチウム遷移金属複合酸化物を製造する際のアルミニウムの混合割合を制御することによって調整できることがわかった。

【0069】〈リチウムニッケル複合酸化物の体積変化測定〉製造した #A11、#B11、#21 の 3 つのリチウムニッケル複合酸化物について、充電に伴う体積変化を測定した。各リチウムニッケル複合酸化物を正極活性物質として作製したシート状の正極を $2 \times 2 \text{ cm}$ の大きさに裁断して正極として用いた。なお、このシート状の正極は、後に製造方法を説明する二次電池に用いたものと同様のものである。負極には、正極と同じ大きさの Li 金属箔を用いた。正極および負極を、厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製セパレータを介して対向させ、カード型二次電池を 3 種類作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で 3:7 に混合した混合溶媒に、LiPF₆ を 1M の濃度で溶解したものを用いた。

【0070】作製した各二次電池を、60°C下、0.1 C の定電流で 4.1 V まで定電流定電圧充電を行った。充電時間は 24 時間であった。なお、各二次電池の基準容量を 1 時間で放電するために必要な電流を 1 時間率 (1C) とした。充電終了後、各二次電池を解体し、各リチウムニッケル複合酸化物の体積を求めた。なお、各リチウムニッケル複合酸化物の体積は、充電前後の各リチウムニッケル複合酸化物について、大気中で X 線回折測定を行い、格子定数を求ることにより求めた。それ

らの値から、上述した式を用いて、各リチウムニッケル複合酸化物の体積収縮率(%)を算出した。各リチウムニッケル複合酸化物の体積収縮率の値は、後に説明する表2にまとめて示す。

【0071】〈リチウム二次電池の作製〉上記各リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いてリチウム二次電池を作製した。正極は、まず、正極活物質となるそれぞれのリチウムニッケル複合酸化物85重量部に、導電材としてのアセチレンブラックを10重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して、ペースト状の正極合材を調製した。次いで、このペースト状の正極合材を厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて正極活物質密度が2~3g/cm³となるまで圧縮し、シート状の正極を作製した。このシート状の正極は54mm×450mmの大きさに裁断して用いた。

【0072】対向させる負極は、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(黒鉛化MCMC)を活物質として用いた。まず、負極活物質となる黒鉛化MCMCの90重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを10重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の負極合材を調製した。次いで、このペースト状の負極合材を厚さ10μmの銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて負極活物質密度が1~1.5g/cm³となるまで圧縮し、シート状の負極を作製した。このシート状の負極は56mm×500mmの大きさに裁断して用いた。

【0073】上記それぞれ正極および負極を、それらの間に厚さ20μm、幅58mmのポリプロピレン製セパレータを挟んで捲回し、ロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を18650型円筒形電池ケース(外径18mmφ、長さ65mm)に挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム*

*二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で3:7に混合した混合溶媒に、LiPF₆を1Mの濃度で溶解したものを用いた。

【0074】なお、#A11のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を#A11のリチウム二次電池とし、以下同様に、正極活物質として用いたリチウムニッケル複合酸化物のサンプル番号をそのまま作製したリチウム二次電池の番号とした。

10 【0075】〈電池特性の評価〉作製した各リチウム二次電池について、初期放電容量を測定した。初期放電容量を測定するための充放電条件は、60°C下で、電流密度2Cの定電流で充電上限電圧4.1Vまで充電を行い、その後、電流密度2Cの定電流で放電下限電圧3.0Vまで放電を行うものとした。この充放電の放電容量を測定し、正極活物質の単位重量あたりの初期放電容量を算出した。

【0076】次いで、各リチウム二次電池に対し、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、電池の実使用温度範囲の上限と目される60°Cの温度条件下で、電流密度2Cの定電流で充電上限電圧4.1Vまで充電を行い、次いで電流密度2Cの定電流で放電下限電圧3.0Vまで放電を行う充放電を1サイクルとし、このサイクルを合計500サイクル行うものとした。そして、各リチウム二次電池の500サイクル目の放電容量を測定し、正極活物質の単位重量あたりのサイクル後放電容量を算出した。そして、式[サイクル後放電容量/初期放電容量×100(%)]から各リチウム二次電池の容量維持率(%)を求めた。各リチウム二次電池の上記体積収縮率(%)、初期放電容量(mAh/g)、容量維持率(%)の値を表2に示す。

【0077】

【表2】

サンプル No.	体積収縮率 (%)	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
#A11	1.79	164	80
#A12	—	160	83
#A13	—	157	85
#A14	—	149	86
#B11	1.61	—	88
#21	2.01	165	72
#22	—	161	75
#23	—	160	75

【0078】表2から、本発明の製造方法で製造した#A11、#B11のリチウムニッケル複合酸化物は、従来法で製造した#21のリチウムニッケル複合酸化物と

比較して、充電後における体積収縮率が、それぞれ1.79%、1.61%と小さいことがわかる。これは、粒子表面近傍におけるアルミニウムの存在割合が大きいた

め、充電の際の体積変化がより効果的に抑制されたためであると考えられる。

【0079】また、それらのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた#A11、#B11の二次電池は、充放電を500サイクル繰り返した後であっても、容量維持率が80%以上と高いものとなった。これは、正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の体積収縮率が2%以下と小さいため、充放電を繰り返しても正極の導電性の低下が抑制されたからであると考えられる。

【0080】さらに、#21～#23の二次電池は、500サイクル後の容量維持率が72～75%と低いものであるのに対し、#A11～#A13の二次電池は、初期放電容量がそれらのものと同等であるにもかかわらず、容量維持率は80～85%と高いものであった。つまり、粒子組成におけるアルミニウムよりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、初期放電容量を低下させることなく、高電流密度で充放電を行った場合にもその容量を維持することができるところが確認できた。

【0081】なお、粒子表層部の厚さが粒子表面から100nmを超えるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた#A14の二次電池は、容量維持率は86%と高いものの、初期放電容量は149mAh/gと小さい。これは、粒子組成におけるアルミニウムよりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部が100nmを超えて形成された場合には、充放電に関与しないA1の割合が大きくなることから二次電池の容量が低下*

*することを示すものである。したがって、粒子表層部の厚さは、100nm以下とすることが望ましいことが確認できた。

【0082】以上より、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子組成におけるアルミニウムよりも大きな割合でアルミニウムを含む粒子表層部を有することで、充放電に伴う体積変化が小さいものとなり、初期容量が大きくかつ高電流密度で充放電を繰り返した場合であってもその容量を維持することができるリチウム二次電池を構成することができるところが確認できた。

【0083】

【発明の効果】本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物において遷移金属の一部をA1で置換し、かつ、A1の割合を粒子表面近傍で大きく、粒子内部で小さくしたものである。粒子表面近傍のA1の割合を大きくすることで、充放電に伴うリチウム遷移金属複合酸化物の体積変化を小さくし、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子割れを抑制することができる。一方、粒子内部のA1の割合を小さくすることで、二次電池を構成した場合の容量の低下を抑制することができる。したがって、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として二次電池を構成した場合には、初期容量が大きく、かつ高電流密度で充放電を行った場合にもその容量を維持することができるサイクル特性に優れたりチウム二次電池となる。また、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法によれば、このような本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を簡便に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 厳

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD04

AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07

AL12 AM03 AM04 AM05 AM07

CJ16 CJ28 DJ16 HJ00 HJ02

HJ04 HJ12

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08

CA09 CB07 CB08 CB09 CB12

FA17 FA18 GA10 GA18 GA27

HA00 HA01 HA02 HA04 HA12